

O=P1C2=CC=CC=C2OC3=CC=CC=C31

polyoxyethylene alkylphenyl ether, 0.1-1.0%  $H_2BO_3$ , and  $H_2O$  (balance).  
Cu or bronze powder, 0.1-1.0%  $H_2BO_3$ , and  $H_2O$  (balance).  
100: 1408977 **Thermocurable acrylic binders.** Wilfinger, Werner.  
Tulacs, Laszlo; Hidden, Johann (Vianova Kunstharz A.-G.). Eur.  
Pat. Appl. EP 95,627 (Cl. C09D3/00), 07 Dec 1983, 27 Apr 84.  
82/2,083, 27 May 1982; 21 pp. The title binders contain 2 acrylic  
polymers prep'd. by successive polymn. in org. solvents and differing  
sufficiently in compn., mol. wt., limiting viscosity no. (LVN), sol-  
parameter, and/or glass temp. to be incompatible if prep'd. sep.

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift  
⑪ DE 32 25 897 A 1

⑤① Int. Cl. 3:  
C 09 C 1/00  
C 09 C 3/04

②① Aktenzeichen: P 32 25 897.6  
②② Anmeldetag: 10. 7. 82  
④③ Offenlegungstag: 12. 1. 84

DE 32 25 897 A 1

⑦① Anmelder:  
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Fischer, Robert, Dr., 6053 Obertshausen, DE; Ahna,  
Dieter de, Dr., 6073 Egelsbach, DE

⑤④ Anorganische Pigmente und Verfahren zu deren Herstellung

Anorganische, insbesondere kobalthaltige Pigmente mit Spinellstruktur und hoher Deckkraft erhält man, wenn diese Pigmente Plättchenform besitzen. Plättchenform erzielt man, indem das Gemisch während der Glühung kontinuierlich bewegt und weiter durchmischt wird, vorzugsweise im Drehrohrföfen oder Hochtemperaturzyklon. (32 25 897)

DE 32 25 897 A 1

1

D e g u s s a    Aktiengesellschaft  
Frankfurt am Main

5

Anorganische Pigmente und Verfahren zu deren  
Herstellung

10

Patentansprüche

15

1. Anorganische Pigmente, insbesondere kobalthaltige anorganische Pigmente, mit Spinellstruktur und hoher Deckkraft, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente Plättchenform besitzen.

20

2. Anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 % der Pigmentteilchen in Plättchenform vorliegen.

25

3. Anorganische Pigmente nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentteilchen eine hexagonale Plättchenform besitzen.

30

4. Anorganische Pigmente nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentplättchen eine Dicke von 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  und einen Teilchendurchmesser von 0,3 bis 1  $\mu\text{m}$  aufweisen.

35

- 1
5. Verfahren zur Herstellung anorganischer Pigmente mit  
Spinellstruktur nach Anspruch 1 bis 4, durch Mischen  
5 der Komponenten und Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  
1.000°C, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch wäh-  
rend der Glühung kontinuierlich bewegt und kontinuier-  
lich weiter durchmischt wird.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung anorganischer Pigmente nach  
Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Be-  
wegung und weitere Durchmischung des Glühgutes in  
einem Drehrohrföfen oder einem Hochtemperaturzyklon  
15 stattfindet.
- 20
- 25
- 30
- 35

1

D e g u s s a     Aktiengesellschaft

Frankfurt am Main

5

Anorganische Pigmente und Verfahren zu deren  
Herstellung

10

Die Erfindung betrifft anorganische Pigmente, insbesondere  
kobalthaltige anorganische Pigmente mit Spinellstruktur  
und hoher Deckkraft und ein Verfahren zu deren Herstellung.

15

Ein erheblicher Teil anorganischer Buntpigmente leitet sich  
aus der kristallografischen Gruppe der Spinelle ab. Diese  
besitzen die allgemeine Formel  $AB_2O_4$ , worin A ein Element  
in seiner zweiwertigen Form und B ein Element in seiner  
20 dreiwertigen Form darstellen können. Der Fall, daß A für  
ein dreiwertiges Kation und B für ein zweiwertiges Kation  
steht, ist auch bekannt. Als zweiwertige Elemente kommen  
insbesondere die Elemente Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe  
25 und als dreiwertiges Metallion Al, Cr, Fe, Ga, In, La, V  
in Frage.

In der Praxis bedeutet diese Vielfalt auch eine erhebliche  
Variationsbreite der Farbkörper besonders in den kolo-  
30 ristischen Pigmenteigenschaften. Das bedeutet, daß anor-  
ganische Buntpigmente auf Spinellbasis in den seltensten  
Fällen reine chemische Produkte darstellen.

35 Ein bekannter Stoff ist der kobalt-Aluminium-Spinell,  
 $CoAl_2O_4$ , der z.B. mit  $Cr^{III}$  modifiziert werden kann.

1

Diese Verbindung ist auch unter den Trivialnamen Kobaltblau, Leydener Blau, Königsblau und Thenards Blau bekannt. Sie findet in der Keramik Anwendung als blaue Farbkomponente und in der Kunststoffindustrie als Pigment zur Erzeugung von lichtechten und wetterfesten Einfärbungen.

Die üblichen Herstellungsverfahren von Kobalt-Pigmenten mit Spinellstruktur sind in der einschlägigen Literatur beschrieben. Dabei werden z.B. Kobaltoxid und Aluminiumoxid in Pulverform innig vermischt und bei Temperaturen um  $1100^{\circ}\text{C}$  mehrere Stunden in Tiegeln kalziniert. Als Reaktionshilfsmittel werden häufig sog. Mineralisatoren benutzt, wie z.B.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaSO}_4$ . Solchermaßen hergestellte Glühprodukte werden dann auf Pigmentfeinheit vermahlen. In der Vergrößerung weisen diese Pigmente Kornformen auf, die denen von Basaltsplit ähneln.

20

Ein alternatives Fällverfahren mit anschließender Kalzination zur Herstellung von Kobaltblau ist in der DE-OS 2 840 870 beschrieben. Die Deckkraft dieser Pigmente ist jedoch wegen ihrer geringen Korngröße sehr schlecht, man erhält nur transparente Blautöne.

Für viele Anwendungen ist es jedoch nötig, Pigmente mit hoher Deckkraft und großer Ausgiebigkeit zu besitzen. Es war daher Aufgabe der vorstehenden Erfindung, ein anorganisches Pigment, insbesondere ein kobalthaltiges anorganisches Pigment, mit Spinellstruktur zu schaffen, das eine hohe Deckkraft und eine große Ausgiebigkeit besitzt. Außerdem sollte ein Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente gefunden werden.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Pigmente Plättchenform besitzen.

1

Vorteilhafterweise besitzen mindestens 50 % der Pigment-  
teilchen einer Charge Plättchenform, insbesondere eine  
hexagonale Plättchenform. Man erhält dadurch Pigmente, die  
5 eine hohe Deckkraft und eine große Ausgiebigkeit aufweisen.

Vorzugsweise stellt man diese plättchenförmigen Spinelle  
dadurch her, daß die Komponenten auf bekannte Weise mit-  
10 einander gemischt und bei Temperaturen oberhalb 1.000°C  
geglüht werden, wobei aber das Gemisch während der Glühung  
kontinuierlich bewegt und weiter durchmischt wird. Das ge-  
schieht vorteilhafterweise in einem Drehrohrföfen oder ei-  
nem Hochtemperaturzyklon.

15

In den folgenden Beispielen werden zwei alternative Her-  
stellungsverfahren von plättchenförmigen Kobalt-Blau-Pig-  
menten angeführt. Deren Farbe kann mit anderen Kationen  
in weiten Bereichen verändert werden. Die Auswahl der Bei-  
20 spiele auf Pigmente aus dem System Co-Al-O soll keine Be-  
schränkung auf speziell dieses System darstellen.

#### 25 Beispiel 1

Kobalthydrat und Aluminiumhydrat werden so gemischt, daß  
ein molares Verhältnis  $\text{CoO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  erhalten wird.  
Vorzugsweise geschieht die Mischung naß, um eine homogene  
30 Mischung zu erhalten. Nach vollständiger Mischung der Kom-  
ponenten wird der erhaltene Brei im Trockenschrank ge-  
trocknet.

Die trockene Rohmischung wird nun auf eine Feinheit von  
35 kleiner als 5  $\mu\text{m}$  gemahlen. Dieses Pulver wird in einem

6 - 4 -

1

Hochtemperaturzyklon einer Blitzkalzinierung unterzogen.

5

Bei einer Materialverweilzeit von etwa 1,5 sec und einer Temperatur von etwa 1.350°C erhält man ein plättchenförmiges Kobalt-Blau-Pigment, das als Hauptphase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Astm.Nr. 10-458) enthält. Diese Pigmentcharge, die weit über 50 % Plättchen, vorzugsweise in hexagonaler Form, enthält, eignet sich hervorragend zur Einfärbung keramischer Glasuren und von Kunststoffartikeln.

10

#### Beispiel 2

15

Die im Trockenschrank getrocknete Rohmischung des Beispiels 1 wird ohne weitere Zerkleinerung in einem Drehrohr-ofen kalziniert. Die Verweilzeit beträgt 20 Minuten bei einer Glühtemperatur von etwa 1.100°C. Eventuell entstandene Agglomerate werden trocken desintegriert. Die Pigmente eignen sich für Anwendungen im keramischen und polymeren Sektor. Auch bei diesem Herstellungsverfahren entstehen fast ausschließlich plättchenförmige Modifikationen des Kobalt-Blau-Pigments.

20

25

#### Beispiel 3

24 kg Kobalthydroxid, 30 kg Aluminiumhydroxid und 19 kg Chromoxid werden naß unter Zusatz von Wasser gemischt. Nach vollständiger Trocknung der feuchten Mischung im Trockenschrank bei Temperaturen oberhalb 100°C wird verfahren wie im Beispiel 2 angegeben. Es wird ein blaugrünes Pigment mit guten koloristischen Eigenschaften erhalten,

30

35



1

das sich durch einen großen Anteil von Plättchen auszeichnet.

5

Die Teilchendurchmesser liegen bei diesen Herstellungsbeispielen im Bereich von 0,3 bis 1  $\mu\text{m}$  und weisen eine Dicke von 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  auf. Überraschend hierbei ist, daß die normalerweise im kubischen Kristallsystem kristallisierenden

10 C Pigmente Plättchen ausbilden, insbesondere hexagonale Plättchen.

15

22.6.1982  
Dr.Br-hm

20

25

30

35